

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
3. OKTOBER 1940

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 696 960
KLASSE 40a GRUPPE 3401
S 128132 VI/40a

Dr. chem. Günther Hänsel in Berlin-Siemensstadt
ist als Erfinder genannt worden.

Siemens & Halske Akt.-Ges. in Berlin-Siemensstadt
Verfahren zur Entfernung von Chlor aus chlorhaltigen oxydischen Ausgangsstoffen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 20. Juli 1937 ab
Patenterteilung bekanntgemacht am 5. September 1940

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll

Es ist schon vorgeschlagen worden, zwecks Herstellung von Zinksulfat zinkoxydhaltige Ausgangsstoffe unter Zusatz von Eisensulfat auf 650 bis 750°, d. h. auf Temperaturen 5 unterhalb der Zersetzungstemperatur des Zinksulfats, zu erhitzen. Da unter diesen Temperaturverhältnissen aus dem zerfallenden Eisensulfat die Säure frei wird, könnte in dem bekannten Verfahren eine gewisse Par- 10 alle für die Hitzebehandlung des mit Schwefelsäure angefeuchteten Zinkrohgutes gesehen werden. Bei den bekannten Temperaturen ist aber, wie die angegebenen Tabellenwerte zeigen, die für die elektrolytische Zinkge- 15 winnung notwendige Chlorfreiheit bzw. Chlorarmut des Gutes nicht zu erreichen. Außerdem enthält das Endprodukt größere Mengen von Sulfat, die vielfach störend wirken. Nach dem vorliegenden neuen Verfahren ist es mög-

lich, jedes zinkoxydhaltige Gut mit mehr oder 20 weniger hohem Chlorgehalt je nach der weiteren Verwendungsart auf ein chlorfreies bzw. chlorarmes Gut zu verarbeiten. Ausschlaggebend für den Grad der Entchlorung ist im Einzelfall die Menge des Schwefelsäure- 25 Zusatzes zu dem Rohgut vor der Glühbehandlung. Zwecks Erzielung der günstigsten Werte müssen bei jedem Erzeugnis die genauen Bedingungen bezüglich Temperatur, Behandlungsdauer und Menge der zugegebenen Schwefel- 30 säure festgestellt werden.

Es ist auch bekannt, zur Entfernung des Chlors aus zinkhaltigen Produkten diese mit einem Überschuß von Schwefelsäure bei einer Temperatur von ungefähr 400°C zu behandeln. Dabei ist wesentlich, daß etwas mehr Schwefelsäure zugesetzt wird, als dem Metallgehalt des Gutes, also auch dem Gehalt an

Zinkoxyd und anderen Verbindungen, entspricht. Das ganze im Gut enthaltene Zink, also auch das nicht als Zinkoxyd vorhandene Metall, wird dabei in Zinksulfat umgesetzt; 5 und ohne Zersetzung des Zinksulfats werden die vorhandenen Chloride in Sulfate übergeführt. Dieses Verfahren weist einen sehr hohen Verbrauch an teurer Schwefelsäure auf, der die aufzuwendenden Kosten dieses Verfahrens wesentlich erhöht.

Schließlich wurde ein Zusatz von Schwefelsäure bei gleichzeitiger Erwärmung des Gemisches auch verwendet, um aus sulfidischen Erzen das Fluor zu entfernen. Bei der Verarbeitung von Sulfiden auf Schwefelsäure stört ein Gehalt an Sulfat nicht; ein großer Überschuß an Schwefelsäure kann ohne weiteres zugegeben werden, da die zur Ausreibung des Fluors verwendete Schwefelsäure 10 bei der Abröstung des Erzes ohnehin wieder gewonnen wird.

Bei der elektrolytischen Zinkgewinnung ist die Frage des Chlorgehaltes in dem zwecks Elektrolytgewinnung auszulaugenden Rohgut 15 von allergrößter Wichtigkeit. Dieses Chlor des Rohgutes liegt vorwiegend in der Form von Zinkchlorid bzw. von entsprechenden basischen Salzen, daneben auch als Alkali- oder Erdalkalichlorid vor und ist in diesen Fällen in der bei der Laugung des zinkhaltigen Gutes benutzten verdünnten Säure löslich. Liegt, wie in fast allen zinkhaltigen Rohstoffen, noch ein Bleigehalt vor, so ist ein geringer Betrag des Chlors auch an Blei gebunden. Dieses als Bleichlorid vorliegende Chlor geht jedoch gar nicht bzw. nur in geringem Maße in die saure Lauge über, so daß es unschädlich im Laugungsrückstand zurückbleibt. Der für die Zinkelektrolyse zu lässige Chlorgehalt liegt in Abhängigkeit von der Art der verwendeten Bleianode bei etwa 50 bis 100 mg/l Lauge. Durch einen höheren Chlorgehalt wird der Angriff der Bleianode begünstigt, der sich in einem erhöhten Blei- 40 gehalt des Elektrolyten auswirkt. Der höhere Bleigehalt bedingt eine stärkere Mitabscheidung von Blei an den Kathoden, so daß die Reinheit des Elektrolytzinks in starkem Maße beeinträchtigt wird. Höherer Chlorgehalt setzt 45 also die Lebensdauer der Anoden und zugleich die Reinheit des hochwertigen Elektrolytzinks herab. Man legt aus diesem Grunde den größten Wert darauf, in den zur Anwendung gelangenden Zinklösungen den Chlorgehalt so niedrig wie möglich zu halten.

Für die Entfernung des Chlors sind die verschiedensten Verfahren vorgeschlagen worden. Sie lassen sich im wesentlichen in zwei Gruppen einteilen, bei denen die Beseitigung 50 des Chlors entweder aus dem Rohgut oder aus der Zinklauge erfolgt. Bei den Verfahren

der letztgenannten Art wird das Chlor durch Zusatz geeigneter Salze bzw. durch elektrolytische Auflösung der entsprechenden Metalle in der zu reinigenden Lösung in Form von 55 unlöslichen Verbindungen, wie Silberchlorid, Mercurochlorid oder Cuprochlorid, ausgefällt. Diese Verfahren sind aber äußerst unwirtschaftlich, wenn es sich um die Entfernung 60 größerer Chlormengen handelt. Bei größeren Chlorgehalten ist man daher bestrebt, das Chlor gemäß den Verfahren der erstgenannten Art bereits vor der Zinklaugung aus dem Rohgut zu entfernen. Zu diesem Zweck wird vorzugsweise das Gut mit kaltem oder warmem 65 Wasser sehr gründlich ausgewaschen. Auch dieser Weg führt oft nicht zum Ziel, was durch die Bildung unlöslicher und daher im Rückstand der auf die Waschung folgenden Filtration verbleibender basischer Zinkchloride 70 bedingt ist. So kann man z. B. Zinkoxyd mit dem hohen Chlorgehalt von 15% nur bis auf etwa 2 bis 3% Chlor auswaschen. Der sich bei der Laugung derart behandelter Stoffe ergebende Chlorgehalt des Zinkelektrolyten liegt aber immer noch weit über dem 75 zulässigen Betrag.

Für solche Fälle hat man zum Entfernen des Chlors das Glühen des Gutes bei hoher Temperatur vorgeschlagen, wie es in ähnlicher Weise für das Stückigmachen (Sintern) von pulvrigem Gut, z. B. Laugenschlamm oder Flugstäuben, durchgeführt wird. Diese Arbeitsweise hat sich aber als unwirtschaftlich erwiesen, da hierbei eine überaus starke Verflüchtigung des Gutes zu 50% und mehr eintritt.

Erfnungsgemäß gelingt es, hohe Chlorgehalte ohne zu starke Verflüchtigungsverluste aus dem oxydischen Gut zu entfernen, 100 indem dem zu entchlorenden Gut entsprechend der vorhandenen Zinkchloridmenge Schwefelsäure zugesetzt und gut durchmischt wird, wonach es vorzugsweise auf Temperaturen in Höhe der Zersetzungstemperatur des 105 Zinksulfats, z. B. auf 850°C, bzw. über diese erhitzt wird. Als Anfeuchtungsmittel wird bei der Verarbeitung des Gutes im Rahmen der elektrolytischen Zinkgewinnung zweckmäßig der saure Endelektrolyt benutzt. In Frage 110 kommen ferner auch alle anderen schwefelsauren Abfallerzeugnisse.

Der beim erfundungsgemäßen Abrösten unter Schwefelsäurezusatz stattfindende Vorgang beruht auf der Austreibung von Chlorwasserstoff.

Unter Benutzung des Verfahrens nach der Erfundung gelang es, einen Flugstaub mit 12,6% Chlor vollkommen vom Chlor zu befreien. Die Menge des Anfeuchtungszusatzes lag dabei 120 um 50% höher als der theoretische Wert, der sich ergab, wenn angenommen wurde, daß

sämtliches vorhandenes Chlor als Zinkchlorid vorlag.

Bei der gleichen Behandlung des Gutes ohne Anfeuchtung mit Schwefelsäure ergab sich hingegen der verhältnismäßig hohe Chlor-gehalt von 1,8% im gerösteten Gut. Ein so hoher Chlorgehalt des Gutes liefert aber viel zu große Mengen an gelöstem Chlor in den Zinksulfatlaugen.

Der Einfluß der Erhitzungstemperatur auf den Grad der Chloorentfernung ist aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich. Bei den dieser Tabelle zugrunde liegenden Versuchen war das chlorhaltige Gut jeweils 1 Stunde lang auf der angegebenen Temperatur gehalten worden. Hervorgehoben sei, daß die erzielten, in bezug auf die Chloorentfernung günstigen, Werte bei einem Schwefelsäurezusatz erreicht wurden, der nur 50% der theoretisch notwendigen Menge betrug.

Nr.	Cl-Gehalt des Rohgutes %	Temperatur	Dauer der Behandlung Stunde	Cl-Gehalt des gerösteten Gutes %
1	12,6	500°	1	8,62
2	12,6	600°	1	2,39
3	12,6	700°	1	1,01
4	12,6	800°	1	0,53
5	12,6	850°	1	0,12

Die Tabelle läßt das trotz geringer Schwefelsäurenzugabe starke Absinken des Chlorgehaltes nach der Erhitzung deutlich erkennen. Das gemäß Versuch 5 erhaltenen Gut mit 0,12% Chlor ist schon als Ausgangs-gut für die elektrolytische Zinkgewinnung ge-

eignet, da durch Laugung dieses Erzeugnisses Lösungen hergestellt werden können, deren Chlorgehalte die Grenze von 100 mg Chlor je Liter Lauge nicht überschreiten.

Durch die Zugabe von geringen, zur Zersetzung des vorliegenden Chlorids vorzugsweise nicht hinreichenden Mengen von Schwefelsäure zu den oxydischen Zinkerzen in Rückständen und gleichzeitig Abröstung bei Temperaturen in der Höhe der Zersetzungstemperatur von Zinksulfat wird also erreicht, daß die Chlorverbindungen in Oxyde übergeführt werden, ohne daß das schließlich erhaltene Oxyd in nennenswerten Mengen von Sulfat verunreinigt wäre. Die Entfernung des Chlors geschieht somit zugleich mit der Abröstung. Die erhaltenen chloridfreien Oxyde sind für elektrolytische Zinkgewinnung besonders gut geeignet.

60

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Entfernung von Chlor aus chlorhaltigen oxydischen Ausgangsstoffen für die Zinkgewinnung, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gut entsprechend der vorhandenen Zinkchloridmenge Schwefelsäure zugesetzt wird und das Gemisch zwecks Zersetzung des Zinksulfats auf Temperaturen in Höhe der Zersetzungstemperatur des Zinksulfats bzw. über diese erhitzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur möglichst weitgehenden Entfernung des Chlors aus dem zu behandelnden Gut dieses nach Zusatz einer im Vergleich zu der vorhandenen Zinkchloridmenge den theoretisch notwendigen Wert wesentlich unterschreitenden Schwefelsäuremenge auf Temperaturen über 800° C erhitzt wird.

80

